

REVERSIBLE IMAGE FORMING MEDIUM AND IMAGE FORMING OR ERASING METHOD USING THE SAME

Patent number: JP7125451
Publication date: 1995-05-16
Inventor: YAMAGUCHI TAKEHITO; others: 01
Applicant: RICOH CO LTD
Classification:
- **international:** B41M5/36; B41M5/26
- **european:**
Application number: JP19930294071 19931028
Priority number(s):

Report a data error here

Abstract of JP7125451

PURPOSE:To provide a reversible image forming medium capable of forming various images such as a multicolor image and capable of erasing the images and to form or erase an image using the same.

CONSTITUTION:A reversible image forming medium consists of an electron donating color forming compd., an electron acceptive compd. and a resin and is characterized by that the softening temp. of a resin matrix is present between crystallizing temp. when fallen from temp. perfectly melting the electron acceptive compd. and crystallizing temp. when fallen from temp. partially melting the electron acceptive compd. and takes a developed color state, a color erased transparent state and a color erased opaque state reversibly.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

Is

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 7 - 1 2 5 4 5 1

(43) 公開日 平成7年(1995)5月16日

(51) Int. Cl.⁶ 識別記号 庁内整理番号 F I 技術表示箇所
 B 4 1 M 5/36
 5/26

9121- 2 H B 4 1 M 5/26 1 0 2
 6956- 2 H 5/18 1 0 1 A

審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全 1 3 頁)

(21) 出願番号 特願平5-294071

(22) 出願日 平成5年(1993)10月28日

(71) 出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72) 発明者 山口 岳人

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会
社リコー内

(72) 発明者 筒井 恭治

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会
社リコー内

(74) 代理人 弁理士 池浦 敏明 (外1名)

(54) 【発明の名称】 可逆性画像形成媒体およびそれを用いた画像形成又は消去方法

(57) 【要約】

【目的】 多色化された画像など多様な画像の形成が可能であり、しかも画像の消去が可能な可逆性画像形成媒体、及びそれを用いた画像形成又は消去方法を提供する。

【構成】 電子供与性呈色性化合物、電子受容性化合物及び樹脂からなり、電子受容性化合物が完全に熔融する温度から降温したときの結晶化温度と一部分が熔融する温度から降温したときの結晶化温度との間に樹脂母材の軟化温度があり、可逆的に発色状態、消色透明状態、消色不透明状態をとる可逆性画像形成媒体。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 電子供与性呈色性化合物、電子受容性化合物及び樹脂を主成分とし、電子受容性化合物が完全に溶融する温度から降温したときの結晶化温度と一部分が溶融する温度から降温したときの結晶化温度との間に樹脂母材の軟化温度があり、可逆的に発色状態、消色透明状態、消色不透明状態をとる感熱層を有することを特徴とする可逆性画像形成媒体。

【請求項 2】 前記可逆性感熱層は、溶融状態からの急冷により電子供与性呈色性化合物及び電子受容性化合物が規則的な凝集構造を形成して発色状態となり、溶融温度より低い（消色温度範囲）への一時的な加熱により電子受容性化合物が単独結晶化して消色状態となる組成物よりなる請求項 1 記載の可逆性画像形成媒体。

【請求項 3】 前記可逆性感熱層は、少なくとも電子受容性化合物が樹脂母材中に微粒子状に存在し、電子受容性化合物の溶融温度以上（透明温度範囲）から降温したときには粒子中又は粒子と樹脂との界面に空隙が形成され光散乱して不透明状態となり、一部分溶融する温度から降温したときには空隙が形成されず透明状態となる請求項 1 記載の可逆性画像形成媒体。

【請求項 4】 請求項 1～3 のいずれかの可逆性画像形成媒体に対し画像状又は全面を溶融発色温度から急冷することにより発色状態とすることを特徴とする画像形成又は消去方法。

【請求項 5】 請求項 1～3 のいずれかの可逆性画像形成媒体に対し画像状又は全面を溶融発色温度から徐冷することにより消色不透明状態とすることを特徴とする画像形成又は消去方法。

【請求項 6】 請求項 4 により得られた発色状態に対し画像状又は全面を一時的に消色温度範囲に加熱冷却することにより消色不透明状態とする画像形成又は消去方法。

【請求項 7】 請求項 4 により得られた発色状態に対し画像状又は全面を一時的に透明化温度範囲に加熱し徐冷することにより消色不透明状態とする画像形成又は消去方法。

【請求項 8】 請求項 5 又は請求項 6 により得られた消色不透明状態に対し画像状又は全面を一時的に透明化温度範囲に加熱し徐冷することにより消色不透明状態とする画像形成又は消去方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は多色化された画像など多様な画像の形成が可能であり、しかも画像の消去が可能な可逆性画像形成媒体、及びそれを用いた画像形成又は消去方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 熱による画像形成媒体は、感熱記録紙に代表されるように、簡単で小型な装置で画像形成が可能

なため、広く一般に利用されてきている。しかし、これらは画像形成を可逆的に行なうことができず、繰り返し使用できるものではなかった。そうしたことから、最近熱だけで画像の形成と消去が可能な可逆性の画像形成媒体が開発され、実用化され始めている。

【0003】 可逆性画像形成材料の代表に、透明な樹脂母材中に高級脂肪酸などの有機低分子化合物を分散した層を有する画像形成材料がある（特開昭 54-119377 号、特開昭 55-154198 号など）。この材料は、加熱温度により可逆的に白濁状態と透明状態との 2 状態をとることを利用するものである。だがこの材料は、熱だけで可逆性が得られることとコントラストの高い画像が得られ価値の高いものであるが、あくまで光の散乱性、透過性の変化に基づくものであるため、多色化は困難である。

【0004】 一方、感熱記録紙に用いられている電子供与性呈色性化合物（以降「発色剤」と称することがある）と電子受容性化合物（以降「顕色剤」と称することがある）とからなる組成物の感熱発色についても可逆性を持たせるための検討が行なわれてきた（例えば、特開昭 60-193691 号、特開昭 61-237684 号、特開昭 62-140881 号、特開昭 62-138568 号、特開昭 62-138556 号、特開平 2-188294 号、特開平 2-188293 号など）。これらはいずれも実用的なレベルまで消色しなかったり、逆に発色状態が不安定であったり、画像を保持するために一定の温度に保たなければならないなど、実用化には今一步及ばないものであった。

【0005】 本発明者らは、実用性の高い可逆性感熱発色材料として、長鎖構造を持つ顕色剤と適当な発色剤とを用いた組成物を開発し、先に提案した（特開平 5-124360 号）。ここでの可逆感熱層に用いられる組成物は、溶融状態からの急冷で安定な発色状態を形成でき、この状態を昇温すると溶融発色温度より低い温度で消色が起るものである。発色状態も消色状態も室温で安定に保持でき、消色性も十分であるため、モノカラーの可逆性感熱記録材料としては十分な性能を持っている。しかしながら、可逆的な画像形成材料として多様な用途に用いていくためには、十分とは言えない部分もあった。例えば、ここで用いられている発色剤の発色した色は、発色剤の選択により様々な色が選択できるが、逆に、黒発色については赤みがかったり緑がかったりして十分なものとは言えない。また、さらに多様な画像表現を可能にするには、白色の画像形成も必要になるが、このようなものには原理的に対応することができない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、従来の可逆性画像形成材料の有する前記問題点を解決し、明瞭な白黒表示もカラー表示も可能であり、透過表示も反射表示もすべて一つの媒体上で可能にし、これまでの画

像形成材料では達成できなかった多様な画像表現が行なえる可逆性画像形成媒体、及びそれを用いた画像形成又は消去方法を提供するものである

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討を重ねた結果、本発明を完成するに至った。すなわち本発明にの可逆性画像形成媒体は、電子供与性呈色性化合物、電子受容性化合物及び樹脂を主成分とし、電子受容性化合物が完全に溶解する温度から降温したときの結晶化温度と一部分が溶解する温度から降温したときの結晶化温度との間に樹脂母材の軟化温度があり、可逆的に発色状態、消色透明状態、消色不透明状態をとる感熱層を有することを特徴としており、これによりこれまでにない多様な画像表現が可能になる。

【0008】また、本発明の可逆性画像形成媒体を用いた画像形成・消去方法は、①この可逆性画像形成媒体に対し画像状又は全面を溶解発色温度から急冷することにより発色状態とする、又は②この可逆性画像形成媒体に対し画像状又は全面を溶解発色温度から徐冷することにより消色不透明状態とすることを特徴としており、更にこれから派生して多様な画像が得られる画像形成又は消去方法が可能となる。

【0009】以下に本発明をさらに詳細に説明するが、まず本発明の可逆性画像形成媒体の発色、消色現象についての解説からはじめる。図1は、本発明の組成物（可逆性感熱発色層）の発色濃度と温度との関係を示す。この図の横軸は温度を示し、縦軸は濃度を示している。図中、Aは常温で消色状態にあることを示し、Bは加熱・溶解状態にあり発色した状態を示す。また、Cは常温での発色状態を示している。はじめ、常温の消色状態A（透明又は不透明）を昇温していくと、素子を構成する発色剤と顕色剤が混合・溶解（共融）しはじめる温度 T_2 で発色濃度が上り発色状態Bに変化する。この発色状態Bを急冷すると、発色状態を維持したまま常温に戻り発色状態Cに変化する（図中の実線の経路）。次に、この発色状態Cを再び昇温していくと、温度 T_1 で濃度が低下し、ついには消色状態Dに変化する。この消色状態Dを冷却し降温するとそのまま消色状態のAに戻る（図中の鎖線の経路）。図1に示された温度 T_2 は発色開始温度であり、 T_1 は消色開始温度である。また、 T_1 から T_2 までの温度が消色温度領域となる。

【0010】図1からもわかるように、この可逆性画像形成媒体が示す可逆的な発色・消色現象の特徴は、顕色剤と発色剤とが溶解して発色する温度よりも低い温度領域に消色温度範囲があり、常温発色状態をこの範囲に加熱することにより消色させ得ることである。また、この発色と消色の現象はすぐれた可逆性を有し、繰り返し再現できることである。なお、図1は可逆性画像形成媒体の代表的な発色・消色現象について示したものであり、

発色開始温度及び消色開始温度は用いる発色剤と顕色剤の組合せで異なる。また、溶解して発色しているときの濃度と、これを急冷して得た発色状態Cにおける濃度とは必ずしも一致するものではなく、異なる場合もある。

【0011】次に本発明の可逆性画像形成媒体の消色状態における透明、白濁（不透明）化現象について説明する。図2は可逆性画像形成媒体の光透過性の熱可逆特性を示したものである。この図で、たとえば温度 T_0 以下（室温）にあるEでは、白濁状態にあり光をほとんど透過しない不透明状態にある。Eから昇温していくと温度 T_1 から透過性が増し始め、 T_2 でほとんど透明な状態となる。 T_2 から T_3 の温度範囲ではこの透明状態Fが保たれ、この温度範囲から室温まで冷却してもこの透明性は維持される（G）。従って、白濁状態の層はいったん $T_2 \sim T_3$ の範囲に加熱することにより透明化できる。この $T_2 \sim T_3$ の温度範囲を透明化温度範囲と称することにする。透明状態Gから、再び昇温すると T_3 を越えた温度から透明度が少し低下し、 T_4 以上で中間状態Hとなる。Hから降温していくと T_1 付近の温度から透明度が低下し、完全な白濁状態Eに戻る。従って、透明状態の層は、いったん T_4 以上の温度に加熱すれば白濁状態にすることができる。

【0012】この光透過性の変化は、透明樹脂母材中に低分子化合物が微粒子状に分散された状態にあり、白濁状態はこの低分子化合物の融点以上の温度から降温したときに形成され、透明状態はこの低分子化合物の一部が溶解している温度範囲が降温したときに形成される。この低分子化合物が完全に溶解している温度から降温したときには、低分子化合物の結晶化は大幅に抑制され過冷却状態を保ち、融点よりかなり低い温度で結晶化が起こるが、一部だけが溶解している温度から降温すると結晶化はすぐに起こる。したがって、完全に溶解した状態からの降温と一部だけ溶解した状態からの降温とでは、結晶化温度に差があり、この層の白濁化、透明化という変化には、この温度差が関係している。

【0013】また、この光透過性に変化する層の特性には、透明樹脂母材の熱的性質も関係しており、特に樹脂の軟化温度によって、可逆性と両状態のコントラストが大きく変化する。具体的には、低分子化合物が完全溶解状態から降温したときに結晶化する温度と一部分が溶解した温度から降温したときに結晶化する温度との間に樹脂の軟化温度があることが、良好な可逆性及びコントラストを得るためには好ましい。この理由は次のように推定される。完全溶解状態からの降温では、樹脂の軟化温度により低温で結晶化し、このとき樹脂は硬くなっているため、低分子化合物の融状粒子が結晶化するとき起こす収縮に樹脂が追従できず、結晶化した粒子と樹脂は密着できない。一方、一部溶解した温度から降温したときにはすぐに結晶化が起こるので樹脂は軟化温度以上であり、結晶化時の収縮に追従できるため粒子と樹脂は密

着した状態となる。この密着状態の差が光の散乱性の違いとなり、完全熔融状態から降温したときには散乱して白濁状態となり、一部熔融状態から降温したときには散乱せず透明状態が得られるものと考えられる。

【0014】この可逆性画像形成媒体には、電子供与性呈色性化合物と電子受容性化合物からなる組成物が利用できる。図1に示すような可逆性が得られる組成物は、加熱された熔融状態からの徐冷では、降温過程で両者が分離し発色状態が形成および保持できない組成物であるが、急冷すると両者が相互作用した発色体が規則的な凝集状態を形成することによって、発色状態を室温で安定に保持できる。しかし、この発色状態を熔融温度より低い温度範囲へ一時的に加熱すると、発色状態を安定化させている規則的な凝集構造がある温度で崩壊してしまう。この温度では顕色剤にとっては、熔融温度以下であり十分に凝集できる温度であるため、発色体の不安定化と同時に顕色剤間に強い凝集力が働き発色体から分離して単独で結晶化し、結果として消色状態となる。ここで用いられる顕色剤には特に長い炭化水素鎖を持つものが好ましい。長鎖構造の凝集力は、発色体の規則的な凝集構造の形成による発色体の保持とこれが崩壊したときの顕色剤の結晶化による消色の両方に効いている。また、長鎖構造の長さにより凝集力が変化するので、長さを変えることによって消色温度範囲が変化するので画像形成媒体を設計する上で好適である。

【0015】徐冷と急冷における具体的な冷却速度は、組成物の組合せやそれを保持する形態によってかなり異なり、一概には言えないが、徐冷とはおおむね毎分50℃以下の速度であり、急冷とはおおむね50℃以上の速度である。実際には、例えば樹脂に分散した組成物をヒーターを切って放冷したり、空气中に浮かせて放冷すれば徐冷となり、例えば冷水中に浸せば、急冷となる。この間の速度で冷却する場合によっては、徐冷時の状態と急冷時の状態とが混在した状態になったり、中間的な状態が形成されたりする場合がある。なお、通常の感熱記録紙に用いられるサーマルヘッドによる熱の印加は短*



(ただし、 R_1 は炭素数12以上の脂肪族基を表わす)
一般式(1)で表わされる有機リン酸化合物の具体例としては、たとえば以下のものが挙げられる。ドデシルホスホン酸、テトラデシルホスホン酸、ヘキサデシルホスホン酸、オクタデシルホスホン酸、エイコシルホスホン酸※



(ただし、 R_2 は炭素数12以上の脂肪族基を表わす)
一般式(2)で表わされる α -ヒドロキシ脂肪族カルボン酸化合物としては、たとえば以下のものが挙げられる。 α -ヒドロキシドデカン酸、 α -ヒドロキシテトラデカン酸、 α -ヒドロキシヘキサデカン酸、 α -ヒドロキシオクタデカン酸、 α -ヒドロキシペンタデカン酸、 α -ヒドロキシエイコサン酸、 α -ヒドロキシドコサン

*時間の加熱であるため冷却は速く、急冷状態になる。

【0016】本発明の可逆性画像形成媒体を構成する熱発色性組成物は、基本的に長鎖構造を持つ顕色剤と発色剤とを組み合わせた組成物であり、個々の顕色剤に対して好ましい発色剤が存在する。本発明に用いる可逆性画像形成媒体を構成する熱発色性組成物に使用する顕色剤と発色剤との組合せは、両者を熔融温度以上に加熱して得られる発色状態の組成物を、熔融温度より低い温度へ加熱したときに起きる消色のしやすさ、すなわち消色性と、発色状態の色調などの特性により適当に選択される。このうち消色性については、その組合せによって得られた発色状態の組成物の示差熱分析(DTA)、又は示差走査熱量分析(DSC)における昇温過程に現われる発熱ピークは本発明を特徴づける消色現象と対応するものであり、消色性を選択する基準となる。なお、本発明に用いる可逆性画像形成媒体を構成する熱発色性組成物には第三物質が存在しても構わず、例えば高分子化合物が存在してもその可逆的な発消色挙動を保つことができる。

【0017】本発明の可逆性画像形成媒体に用いられる顕色剤は、凝集構造の発色体から分離結晶化し得るものである限り、基本的に分子内に発色剤を発色させることができる顕色能を示す構造を持てばよく、他に限定されるものはないが、上記の観点から顕色剤間の凝集力を強めあるいはコントロールするためにも長鎖構造を持つことが特に好ましい。長鎖構造としては炭素数12以上の高級脂肪族基であることが好ましく、これより短かいと凝集力が不十分であることが多い。この場合の高級脂肪族基は、直鎖状または分枝状のアルキル基、アルケニル基が包含され、ハロゲン、アルコキシ基、エステル基等の置換基を持っていてもよい。顕色剤の具体例を以下に示す。

【0018】(a)有機リン酸化合物

下記一般式(1)で表わされるものが好ましく用いられる。

(1)

※酸、ドコシルホスホン酸、テトラコシルホスホン酸、ヘキサコシルホスホン酸、オクタコシルホスホン酸等。

【0019】(b)脂肪族カルボン酸化合物

下記一般式(2)で表わされる α -ヒドロキシ脂肪酸類が好ましく用いられる。

(2)

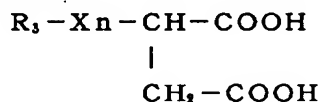
酸、 α -ヒドロキシテトラコサン酸、 α -ヒドロキシヘキサコサン酸、 α -ヒドロキシオクタコサン酸等。

【0020】脂肪族カルボン酸化合物としては、ハロゲン元素で置換された炭素数12以上の脂肪族基を持つ脂肪族カルボン酸化合物で、その少なくとも α 位または β 位の炭素にハロゲン元素を持つものも好ましく用いられる。このような化合物の具体例としては、たとえば以下

7

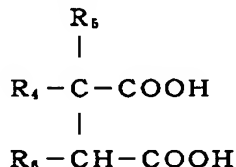
のものを挙げることができる。2-ブロモヘキサデカン酸、2-ブロモヘプタデカン酸、2-ブロモオクタデカン酸、2-ブロモエイコサン酸、2-ブロモドコサン酸、2-ブロモテトラコサン酸、3-ブロモオクタデカン酸、3-ブロモエイコサン酸、2, 3-ジブロモオクタデカン酸、2-フルオロドデカン酸、2-フルオロテトラデカン酸、2-フルオロヘキサデカン酸、2-フルオロオクタデカン酸、2-フルオロエイコサン酸、2-フルオロドコサン酸、2-ヨードヘキサデカン酸、2-ヨードオクタデカン酸、3-ヨードヘキサデカン酸、3-ヨードオクタデカン酸、パーフルオロオクタデカン酸等。

【0021】脂肪族カルボン酸化合物としては、炭素鎖中にオキシ基を持つ炭素数12以上の脂肪族基を有する脂肪族カルボン酸化合物で、その少なくともα位、β位*



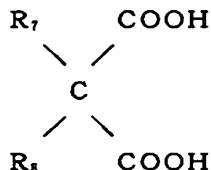
(ただし、R₃は炭素数12以上の脂肪族基を表わし、Xは酸素原子またはイオウ原子を表わし、nは1または2を表わす)

一般式(3)で表わされる二塩基酸の具体例としては、たとえば、以下のものが挙げられる。ドデシルリンゴ酸、テトラデシルリンゴ酸、ヘキサデシルリンゴ酸、オクタデシルリンゴ酸、エイコシルリンゴ酸、ドコシルリンゴ酸、デトラコシルリンゴ酸、ドデシルチオリンゴ酸、テトラデシルチオリンゴ酸、ヘキサデシルチオリン※



(ただし、R₄、R₅、R₆は水素又は脂肪族基を表わし、このうち少なくともひとつは炭素数12以上の脂肪族基である)

一般式(4)で表わされる二塩基酸の具体例としては、たとえば以下のものが挙げられる。ドデシルブタン二酸、トリデシルブタン二酸、テトラデシルブタン二酸、ペンタデシルブタン二酸、オクタデシルブタン二酸、エイコシルブタン二酸、ドコシルブタン二酸、2, 3-ジヘキサデシルブタン二酸、2, 3-ジオクタデシルブタ★



(ただし、R₇、R₈は水素又は脂肪族基を表わし、このうち少なくともひとつは炭素数12以上の脂肪族基である)

一般式(5)で表わされる二塩基酸の具体例としては、

8

*またはγ位の炭素がオキシ基となっているものも好ましく用いられる。このような化合物の具体例としては、たとえば以下のものを挙げることができる。2-オキシドデカン酸、2-オキシテトラデカン酸、2-オキシヘキサデカン酸、2-オキシオクタデカン酸、2-オキシエイコサン酸、2-オキシテトラコサン酸、3-オキシドデカン酸、3-オキシテトラデカン酸、3-オキシヘキサデカン酸、3-オキシオクタデカン酸、3-オキシエイコサン酸、3-オキシテトラコサン酸、4-オキシヘキサデカン酸、4-オキシオクタデカン酸、4-オキシドコサン酸等。

【0022】脂肪族カルボン酸化合物としては、下記一般式(3)で表わされる二塩基酸も好ましく用いられる。

(3)

※ゴ酸、オクタデシルチオリンゴ酸、エイコシルチオリンゴ酸、ドコシルチオリンゴ酸、テトラコシルチオリンゴ酸、ドデシルジチオリンゴ酸、テトラデシルジチオリンゴ酸、ヘキサデシルジチオリンゴ酸、オクタデシルジチオリンゴ酸、エイコシルジチオリンゴ酸、ドコシルジチオリンゴ酸、テトラコシルジチオリンゴ酸等。

【0023】脂肪族カルボン酸化合物としては、下記一般式(4)で表わされる二塩基酸も好ましく用いられる。

(4)

★ン二酸、2-メチル-3-ドデシルブタン二酸、2-メチル-3-テトラデシルブタン二酸、2-メチル-3-ヘキサデシルブタン二酸、2-エチル-3-ドデシルブタン二酸、2-プロピル-3-ドデシルブタン二酸、2-オクチル-3-ヘキサデシルブタン二酸、2-テトラデシル-3-オクタデシルブタン二酸等。

【0024】脂肪族カルボン酸化合物としては、下記一般式(5)で表わされる二塩基酸も好ましく用いられる。

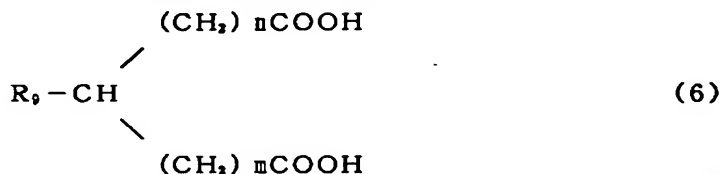
(5)

たとえば以下のものが挙げられる。ドデシルマロン酸、テトラデシルマロン酸、ヘキサデシルマロン酸、オクタデシルマロン酸、エイコシルマロン酸、ドコシルマロン酸、テトラコシルマロン酸、ジドデシルマロン酸、ジテ

トラデシルマロン酸、ジヘキサデシルマロン酸、ジオクタデシルマロン酸、ジエイコシルマロン酸、ジドコシルマロン酸、メチルオクタデシルマロン酸、メチルエイコシルマロン酸、メチルドコシルマロン酸、メチルテトラコシルマロン酸、エチルオクタデシルマロン酸、エチル*

*エイコシルマロン酸、エチルドコシルマロン酸、エチルテトラコシルマロン酸等。

【0025】脂肪族カルボン酸化合物としては、下記一般式(6)で表わされる二塩基酸も好ましく用いられる。

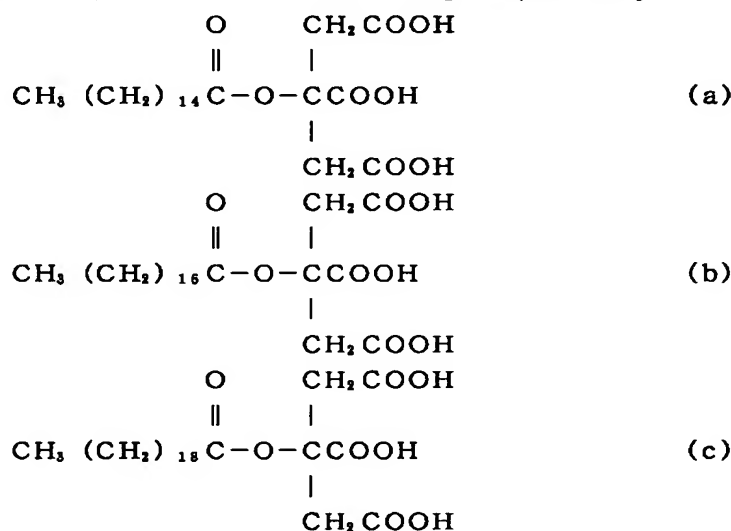


(ただし、R₉は炭素数12以上の脂肪族基を表わし、nは0または1を表わし、mは1、2または3を表わし、nが0の場合、mは2または3であり、nが1の場合はmは1または2を表わす)

一般式(6)で表わされる二塩基酸の具体例としては、たとえば以下のものが挙げられる。2-ドデシルペンタン二酸、2-ヘキサデシルペンタン二酸、2-オクタデシルペンタン二酸、2-エイコシルペンタン二酸※

※酸、2-ドコシルペンタン二酸、2-ドデシルヘキサン二酸、2-ペンタデシルヘキサン二酸、2-オクタデシルヘキサン二酸、2-エイコシルヘキサン二酸、2-ドコシルヘキサン二酸等。

【0026】脂肪族カルボン酸化合物としては、長鎖脂肪酸によりアシル化されたクエン酸などの三塩基酸も好ましく用いられる。その具体例としては、たとえば以下のものが挙げられる。



【0027】(c) フェノール化合物

下記一般式(7)で表わされる化合物が好ましく用いられ★

★れる。

【化1】



(ただし、Yは-S-, -O-, -CONH-又は-COO-を表わし、R₁₀は炭素数12以上の脂肪族基を表わし、nは1、2または3の整数である)。一般式

(7)で表わされるフェノール化合物の具体例としては、たとえば以下のものが挙げられる。p-(ドデシルチオ)フェノール、p-(テトラデシルチオ)フェノール、p-(ヘキサデシルチオ)フェノール、p-(オクタデシルチオ)フェノール、p-(エイコシルチオ)フェノール、p-(ドコシルチオ)フェノール、p-(テトラコシルチオ)フェノール、p-(ドデシルオキシ)フェノール、p-(テトラデシルオキシ)フェノール、p-(ヘキサデシルオキシ)フェノール、p-(オクタ

デシルオキシ)フェノール、p-(エイコシルオキシ)フェノール、p-(ドコシルオキシ)フェノール、p-(テトラコシルオキシ)フェノール、p-ドデシルカルバモイルフェノール、p-テトラデシルカルバモイルフェノール、p-ヘキサデシルカルバモイルフェノール、p-オクタデシルカルバモイルフェノール、p-エイコシルカルバモイルフェノール、p-ドコシルカルバモイルフェノール、p-テトラコシルカルバモイルフェノール、没食子酸ヘキサデシルエステル、没食子酸オクタデシルエステル、没食子酸エイコシルエステル、没食子酸ドコシルエステル、没食子酸テトラコシルエステル等。

【0028】(d)有機リン酸化合物

下記一般式 (8) で表わされる α -ヒドロキシアシル* *ホスホン酸を好ましく使用することもできる。

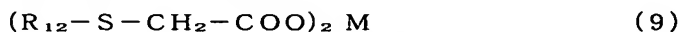


(ただし、 R_{11} は炭素数 11~29 の脂肪族基である) 一般式 (8) で表わされる α -ヒドロキシアシルホスホン酸を具体的に示すと、 α -ヒドロキシデシルホスホン酸、 α -ヒドロキシテトラデシルホスホン酸、 α -ヒドロキシヘキサデシルホスホン酸、 α -ヒドロキシオクタデシルホスホン酸、 α -ヒドロキシエイコシルホス

※ホスホン酸、 α -ヒドロキシドデシルホスホン酸、 α -ヒドロキシテトラコシルホスホン酸等があげられる。

【0029】(e)メルカプト酢酸の金属塩

一般式 (9) で表わされるアルキル又はアルケニルメルカプト酢酸の金属塩を好ましく用いることもできる。



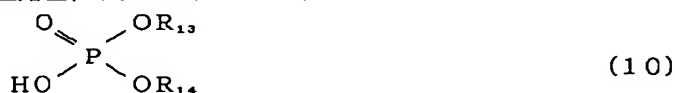
(ただし、 R_{12} は炭素数 10~18 の脂肪族基を表わし、Mはスズ、マグネシウム、亜鉛又は銅を表わす) 一般式 (9) で表わされるメルカプト酢酸金属塩の具体例としては、例えば以下のものが挙げられる。デシルメルカプト酢酸スズ塩、ドデシルメルカプト酢酸スズ塩、テトラデシルメルカプト酢酸スズ塩、ヘキサデシルメルカプト酢酸スズ塩、オクタデシルメルカプト酢酸スズ塩、デシルメルカプト酢酸マグネシウム塩、ドデシルメルカプト酢酸マグネシウム塩、テトラデシルメルカプト酢酸マグネシウム塩、ヘキサデシルメルカプト酢酸マグネシウム塩、オクタデシルメルカプト酢酸マグネシウム塩、デシルメルカプト酢酸亜鉛塩、ドデシルメルカプト

★酢酸亜鉛塩、テトラデシルメルカプト酢酸亜鉛塩、ヘキサデシルメルカプト酢酸亜鉛塩、オクタデシルメルカプト酢酸亜鉛塩、デシルメルカプト酢酸銅塩、ドデシルメルカプト酢酸銅塩、テトラデシルメルカプト酢酸銅塩、ヘキサデシルメルカプト酢酸銅塩、オクタデシルメルカプト酢酸銅塩等。

【0030】(f)リン酸エステル

下式一般式 (10) で表される炭素数 16 以上の脂肪族基を持つリン酸エステルを好ましく使用することもできる。

【化2】



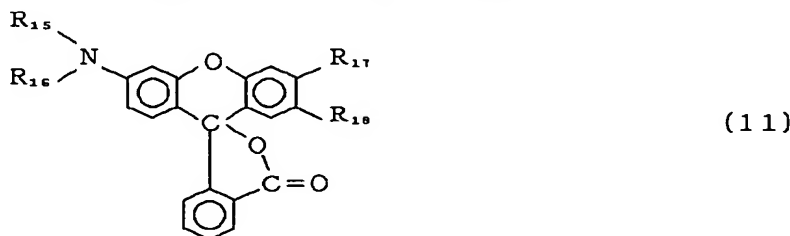
(ただし、 R_{13} は炭素数 16 以上の脂肪族基を、 R_{14} は水素原子又は炭素数 1 以上の脂肪族基を表わす。) 一般式 (10) で表わされるリン酸エステルの具体例としては、例えば以下のものが挙げられる。ジヘキサデシルホスフェート、ジオクタデシルホスフェート、ジエイコシルホスフェート、ジドコシルホスフェート、モノヘキサデシルホスフェート、モノオクタデシルホスフェート、モノエイコシルホスフェート、モノドコシルホスフェート、メチルヘキサデシルホスフェート、メチルオクタデシルホスフェート、メチルエイコシルホスフェート、メチルドコシルホスフェート、アミルヘキサデシルホスフェート、オクチルヘキサデシルホスフェート、ラ

☆ウリルヘキサデシルホスフェート等及びこれらの混合物。

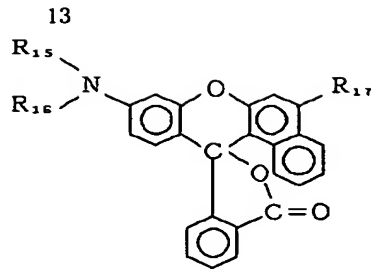
【0031】可逆性画像形成媒体における発色剤は電子供与性を示すものであり、それ自体無色あるいは淡色の染料前駆体であり、特に限定されず、従来公知のもの、たとえばトリフェニルメタンフタリド系化合物、フルオラン系化合物、フェノチアジン系化合物、ロイコオーラミン系化合物、インドリノフタリド系化合物などが用いられる。その発色剤の具体例を以下に示す。

【0032】本発明に用いる好ましい発色剤として下記一般式 (11) または (12) の化合物がある。

【化3】



【化4】



(12)

(ただし、 R_{15} は水素または炭素数1~4のアルキル基、 R_{16} は炭素数1~6のアルキル基、シクロヘキシル基または置換されていてもよいフェニル基を示す。フェニル基に対する置換基としては、メチル基、エチル基などのアルキル基、メトキシ基、エトキシ基などのアルコキシ基またはハロゲン等が示される。 R_{17} は水素、炭素数1~2のアルキル基、アルコキシ基またはハロゲンを表わす。 R_{18} は水素、メチル基、ハロゲンまたは置換されていてもよいアミノ基を表わす。アミノ基に対する置換基としては、例えば、アルキル基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよいアラキル基を示す。ここでの置換基はアルキル基、ハロゲン、アルコキシ基などである)。このような発色剤の具体例としては、たとえば次の化合物が挙げられる。

【0033】 2-アニリノ-3-メチル-6-ジエチルアミノフルオラン

2-アニリノ-3-メチル-6-(ジ-n-ブチルアミノ)フルオラン、

2-アニリノ-3-メチル-6-(N-n-プロピル-N-メチルアミノ)フルオラン、

2-アニリノ-3-メチル-6-(N-イソプロピル-N-メチルアミノ)フルオラン、

2-アニリノ-3-メチル-6-(N-イソブチル-N-メチルアミノ)フルオラン、

2-アニリノ-3-メチル-6-(N-n-アミル-N-メチルアミノ)フルオラン、

2-アニリノ-3-メチル-6-(N-sec-ブチル-N-エチルアミノ)フルオラン、

2-アニリノ-3-メチル-6-(N-n-アミル-N-エチルアミノ)フルオラン、

2-アニリノ-3-メチル-6-(N-iso-アミル-N-エチルアミノ)フルオラン、

2-アニリノ-3-メチル-6-(N-n-プロピル-N-イソプロピルアミノ)フルオラン、

2-アニリノ-3-メチル-6-(N-シクロヘキシル-N-メチルアミノ)フルオラン、

2-アニリノ-3-メチル-6-(N-エチル-p-トルイジノ)フルオラン、

2-アニリノ-3-メチル-6-(N-メチル-p-トルイジノ)フルオラン、

2-(m-トリクロロメチルアニリノ)-3-メチル-6-ジエチルアミノフルオラン、

2-(m-トリフロロメチルアニリノ)-3-メチル-

6-ジエチルアミノフルオラン、

2-(m-トリフロロメチルアニリノ)-3-メチル-

6-(N-シクロヘキシル-N-メチルアミノ)フルオラン、

2-(2,4-ジメチルアニリノ)-3-メチル-6-ジエチルアミノフルオラン、

2-(N-エチル-p-トルイジノ)-3-メチル-6-(N-エチルアニリノ)フルオラン、

2-(N-メチル-p-トルイジノ)-3-メチル-6-(N-プロピル-p-トルイジノ)フルオラン、

【0034】 2-アニリノ-6-(N-n-ヘキシル-N-エチルアミノ)フルオラン、

2-(o-クロルアニリノ)-6-ジエチルアミノフルオラン、

2-(o-ブromoアニリノ)-6-ジエチルアミノフルオラン、

2-(o-クロルアニリノ)-6-ジブチルアミノフルオラン、

2-(o-フロロアニリノ)-6-ジブチルアミノフルオラン、

2-(m-トリフルオロメチルアニリノ)-6-ジエチルアミノフルオラン、

2-(p-アセチルアニリノ)-6-(N-n-アミル-N-n-ブチルアミノ)フルオラン、

2-ベンジルアミノ-6-(N-エチル-p-トルイジノ)フルオラン、

2-ベンジルアミノ-6-(N-メチル-2,4-ジメチルアニリノ)フルオラン、

2-ベンジルアミノ-6-(N-エチル-2,4-ジメチルアニリノ)フルオラン、

2-ジベンジルアミノ-6-(N-メチル-p-トルイジノ)フルオラン、

2-ジベンジルアミノ-6-(N-エチル-p-トルイジノ)フルオラン、

2-(ジ-p-メチルベンジルアミノ)-6-(N-エチル-p-トルイジノ)フルオラン、

2-(α-フェニルエチルアミノ)-6-(N-エチル-p-トルイジノ)フルオラン、

2-メチルアミノ-6-(N-メチルアニリノ)フルオラン、

2-メチルアミノ-6-(N-エチルアニリノ)フルオラン、

2-メチルアミノ-6-(N-プロピルアニリノ)フル

オラン、
 2-エチルアミノ-6-(N-メチル-p-トルイジ
 ノ)フルオラン、
 2-メチルアミノ-6-(N-メチル-2, 4, -ジメ
 チルアニリノ)フルオラン、
 2-エチルアミノ-6-(N-エチル-2, 4, -ジメ
 チルアニリノ)フルオラン、
 2-ジメチルアミノ-6-(N-メチルアニリノ)フル
 オラン、
 2-ジメチルアミノ-6-(N-エチルアニリノ)フル 10
 オラン、
 2-ジエチルアミノ-6-(N-メチル-p-トルイジ
 ノ)フルオラン、
 2-ジエチルアミノ-6-(N-エチル-p-トルイジ
 ノ)フルオラン、
 2-ジプロピルアミノ-6-(N-メチル-アニリノ)
 フルオラン、
 2-ジプロピルアミノ-6-(N-エチル-アニリノ)
 フルオラン、
 2-アミノ-6-(N-メチルアニリノ)フルオラン、 20
 2-アミノ-6-(N-エチルアニリノ)フルオラン、
 2-アミノ-6-(N-プロピルアニリノ)フルオラ
 ン、
 2-アミノ-6-(N-メチル-p-トルイジノ)フル
 オラン、
 2-アミノ-6-(N-エチル-p-トルイジノ)フル
 オラン、
 2-アミノ-6-(N-プロピル-p-トルイジノ)フル
 オラン、
 2-アミノ-6-(N-メチル-p-エチルアニリノ) 30
 フルオラン、
 2-アミノ-6-(N-エチル-p-エチルアニリノ)
 フルオラン、
 2-アミノ-6-(N-プロピル-p-エチルアニリ
 ノ)フルオラン、
 2-アミノ-6-(N-メチル-2, 4-ジメチルアニ
 リノ)フルオラン、
 2-アミノ-6-(N-エチル-2, 4-ジメチルアニ
 リノ)フルオラン、
 2-アミノ-6-(N-プロピル-2, 4-ジメチルア 40
 ニリノ)フルオラン、
 2-アミノ-6-(N-メチル-p-クロルアニリノ)
 フルオラン、
 2-アミノ-6-(N-エチル-p-クロルアニリノ)
 フルオラン、
 2-アミノ-6-(N-プロピル-p-クロルアニリ
 ノ)フルオラン、
 【0035】2, 3-ジメチル-6-ジメチルアミノフ
 ルオラン、
 3-メチル-6-(N-エチル-p-トルイジノ)フル 50

オラン、
 2-クロル-6-ジエチルアミノフルオラン、
 2-ブロモ-6-ジエチルアミノフルオラン、
 2-クロル-6-ジプロピルアミノフルオラン、
 3-クロル-6-シクロヘキシルアミノフルオラン、
 3-ブロモ-6-シクロヘキシルアミノフルオラン、
 2-クロル-6-(N-エチル-N-イソアミルアミ
 ノ)フルオラン、
 2-クロル-3-メチル-6-ジエチルアミノフルオラ
 ン、
 2-アニリノ-3-クロル-6-ジエチルアミノフルオ
 ラン、
 2-(o-クロルアニリノ)-3-クロル-6-シクロ
 ヘキシルアミノフルオラン、
 2-(m-トリフロロメチルアニリノ)-3-クロル-
 6-ジエチルアミノフルオラン、
 2-(2, 3-ジクロルアニリノ)-3-クロル-6-
 ジエチルアミノフルオラン、
 1, 2-ベンゾ-6-ジエチルアミノフルオラン、
 1, 2-ベンゾ-6-(N-エチル-N-イソアミルア
 ミノ)フルオラン、
 1, 2-ベンゾ-6-ジブチルアミノフルオラン、
 1, 2-ベンゾ-6-(N-メチル-N-シクロヘキシ
 ルアミノ)フルオラン、
 1, 2-ベンゾ-6-(N-エチル-トルイジノ)フル
 オラン、
 その他。
 【0036】本発明において好ましく用いられる他の発
 色剤の具体例を示すと以下の通りである。
 2-アニリノ-3-メチル-6-(N-2-エトキシプ
 ロピル-N-エチルアミノ)フルオラン、
 2-(p-クロルアニリノ)-6-(N-n-オクチル
 アミノ)フルオラン、
 2-(p-クロルアニリノ)-6-(N-n-パルミチ
 ルアミノ)フルオラン、
 2-(p-クロルアニリノ)-6-(ジ-n-オクチル
 アミノ)フルオラン、
 2-ベンゾイルアミノ-6-(N-エチル-p-トルイ
 ジノ)フルオラン、
 2-(o-メトキシベンゾイルアミノ)-6-(N-メ
 チル-p-トルイジノ)フルオラン、
 2-ジベンジルアミノ-4-メチル-6-ジエチルアミ
 ノフルオラン、
 2-ジベンジルアミノ-4-メトキシ-6-(N-メチ
 ル-p-トルイジノ)フルオラン、
 2-ベンジルアミノ-4-メチル-6-(N-エチル-
 p-トルイジノ)フルオラン、
 2-(α-フェニルエチルアミノ)-4-メチル-6-
 ジエチルアミノフルオラン、
 2-(p-トルイジノ)-3-(t-ブチル)-6-

17

(N-メチル-p-トルイジノ)フルオラン、
 2-(o-メトキシカルボニルアニリノ)-6-ジエチルアミノフルオラン、
 2-アセチルアミノ-6-(N-メチル-p-トルイジノ)フルオラン、
 3-ジエチルアミノ-6-(m-トリフルオルメチルアニリノ)フルオラン、
 4-メトキシ-6-(N-エチル-p-トルイジノ)フルオラン、
 2-エトキシエチルアミノ-3-クロル-6-ジブチルアミノフルオラン、
 2-ジベンジルアミノ-4-クロル-6-(N-エチル-p-トルイジノ)フルオラン、
 2-(α -フェニルエチルアミノ)-4-クロル-6-ジエチルアミノフルオラン、
 2-(N-ベンジル-p-トリフロロメチルアニリノ)-4-クロル-6-ジエチルアミノフルオラン、
 2-アニリノ-3-メチル-6-ピロリジノフルオラン、
 2-アニリノ-3-クロル-6-ピロリジノフルオラン、
 2-アニリノ-3-メチル-6-(N-エチル-N-テトラヒドロフルフリルアミノ)フルオラン、
 2-メシジノ-4', 5'-ベンゾ-6-ジエチルアミノフルオラン、
 2-(m-トリフロロメチルアニリノ)-3-メチル-6-ピロリジノフルオラン、
 2-(α -ナフチルアミノ)-3, 4-ベンゾ-4'-ブromo-6-(N-ベンジル-N-シクロヘキシルアミノ)フルオラン、
 2-ピペリジノ-6-ジエチルアミノフルオラン、
 2-(N-n-プロピル-p-トリフロロメチルアニリノ)-6-モルフォリノフルオラン、
 2-(ジ-N-p-クロルフェニル-メチルアミノ)-6-ピロリジノフルオラン、
 2-(N-n-プロピル-m-トリフロロメチルアニリノ)-6-モルフォリノフルオラン、
 1, 2-ベンゾ-6-(N-エチル-N-n-オクチルアミノ)フルオラン、
 1, 2-ベンゾ-6-ジアリルアミノフルオラン、
 1, 2-ベンゾ-6-(N-エトキシエチル-N-エチルアミノ)フルオラン、

【0037】ベンゾロイコメチレンブルー、

2-[3, 6-ビス(ジエチルアミノ)]-6-(o-クロルアニリノ)キサンチル安息香酸ラクタム、
 2-[3, 6-ビス(ジエチルアミノ)]-9-(o-クロルアニリノ)キサンチル安息香酸ラクタム、
 3, 3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-フタリド、
 3, 3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジ

18

メチルアミノフタリド(別名クリスタルバイオレットラクトン)、
 3, 3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジエチルアミノフタリド、
 3, 3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-クロルフタリド、
 3, 3-ビス(p-ジブチルアミノフェニル)フタリド、
 3-(2-メトキシ-4-ジメチルアミノフェニル)-3-(2-ヒドロキシ-4, 5-ジクロルフェニル)フタリド、
 3-(2-ヒドロキシ-4-ジメチルアミノフェニル)-3-(2-メトキシ-5-クロルフェニル)フタリド、
 3-(2-ヒドロキシ-4-ジメトキシアミノフェニル)-3-(2-メトキシ-5-クロルフェニル)フタリド、
 3-(2-ヒドロキシ-4-ジメチルアミノフェニル)-3-(2-メトキシ-5-ニトロフェニル)フタリド、
 3-(2-ヒドロキシ-4-ジエチルアミノフェニル)-3-(2-メトキシ-5-メチルフェニル)フタリド、
 3-(2-メトキシ-4-ジメチルアミノフェニル)-3-(2-ヒドロキシ-4-クロル-5-メトキシフェニル)フタリド、
 3, 6-ビス(ジメチルアミノ)フルオレンスピロ(9, 3')-6'-ジメチルアミノフタリド、
 6'-クロロ-8'-メトキシベンゾインドリノースピロピラン、
 6'-ブromo-2'-メトキシベンゾインドリノースピロピラン、
 その他。

【0038】なお、顕色剤は消色状態における透明、白濁(不透明)化現象について述べたように、樹脂の熱特性の関係と必要な透明化温度範囲を考慮して選択される。

【0039】本発明の可逆性画像形成媒体をつくるには、一般に、樹脂母材、顕色剤、発色剤を溶剤の存在下で分散もしくは溶解して、これを支持体上に塗布乾燥して記録層を形成すればよい。支持体には、透明な樹脂のフィルム、ガラス板などの透明な支持体、樹脂中に黒色顔料を分散させたフィルムや透明なフィルム上に同様の黒色層を設けたものなど光吸収性の支持体、または金属膜や金属膜を設けたフィルムなど反射性の支持体など様々なものが使用できる。しかし、本発明の可逆性画像形成媒体では、画像表現と直接関係してくるので、どのような画像表現をするのかを考えて選択されなければならない。また支持体により、画像形成条件や方法も変化してくる。

【0040】溶剤としては、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、3, 4-ジヒドロ-2H-ピラン、イソプロパノール、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、1, 2-ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素、メタノール、エタノール、イソプロパノール、1-ブタノール、1-ペンタノール、イソプロピルエーテル、1, 4-ジオキサン、トルエン、ベンゼン、キシレン等が挙げられる。

【0041】可逆性感熱記録層に用いられる樹脂の役割は、顕色剤、発色剤を均一に分散させた層を形成すると共に、最大透明時の透明度に影響を与える材料である。このため、母材は透明性がよく、発色、消色透明、不透明状態を形成でき、機械的に安定で、且つ成膜性のよい樹脂が望ましい。このような樹脂母材としては、例えば、ポリ塩化ビニル：塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-ビニルアルコール共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-マレイン酸共重合体、塩化ビニル-アクリレート共重合体等の塩化ビニル系共重合体：ポリ塩化ビニリデン：塩化ビニリデン-塩化ビニル共重合体、塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体等の塩化ビニリデン系共重合体：ポリエステル、ポリアミド、ポリアクリレートまたはポリメタクリレートあるいはアクリレート-メタクリレート共重合体、シリコン樹脂等が挙げられる。これらは単独であるいは2種類以上混合して使用される。

【0042】可逆性画像形成媒体を構成する顕色剤と発色剤との割合は、使用する化合物によって適切な比率を選択する必要があるが、その範囲はおおむねモル比で発色剤1に対し顕色剤が5～20の範囲が好ましい。また、顕色剤と樹脂母材との割合は、重量比で1：2から1：20程度の範囲が好ましい。

【0043】本発明の可逆性画像形成媒体において、その耐光性は、光安定化剤を記録層中に含有させることにより付与できる。光安定化剤としては、紫外線吸収剤、酸化防止剤、老化防止剤、一重項酸素の消光剤、スーパーオキシドアニオンの消光剤等が挙げられる。

【0044】次に、本発明の可逆性画像形成媒体に対する基本的な画像形成方法を例を挙げて説明する。本発明の可逆性画像形成媒体の消色温度範囲と可逆的に透明性が変化する温度範囲とを図3に示す。図3の横軸は温度を、縦軸は透明度および発色濃度を表わしてある。実線は消色特性を表わし、破線は透明化特性を表わしてい *

2-(α -クロロアニリノ)-6-n-ジブチルアミノフルオラン 5部
 オクタデシルホスホン酸 33部
 塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体 (ユニオンカーバイト社製；
 VYHH) 65部
 3, 4-ジヒドロ-2H-ピラン 450部

この可逆性画像形成媒体における感熱層の膜厚は約13 μm であり、このものはじめの状態は黒色に発色した状態となっている。これを70℃に加熱すると消色不透

*る。ここでは可逆性画像形成媒体の初期状態を発色状態としている。透明性の支持体で、図3のような消色温度範囲と透明化温度範囲の関係を持つとき、温度 T_1 ″～ T_2 ″に一時的に加熱すると発色体は規則的な凝集構造を崩壊し、顕色剤間に強い凝集力が働き発色体から分離して単独で結晶化する。この時、樹脂の軟化温度より低温で結晶化し、このとき樹脂は硬くなっているため、顕色剤が結晶化するときに起こす収縮に樹脂が追従できず、結晶化した粒子と樹脂は密着できないため、結果として消色不透明状態となる。温度 T_3 ″～ T_4 ″に一時的に加熱し徐冷すると発色体は、規則的な凝集構造を崩壊し、顕色剤間に強い凝集力が働き発色体から分離して単独で結晶化し、さらに、顕色剤が一部分だけが溶融している温度から降温され、顕色剤の結晶化がすぐに起こるため、結果として消色透明状態となる。また、発色状態は、消色透明状態、消色不透明状態のいずれからも溶融温度以上に加熱急冷してやることによって得られる。

【0045】本発明の可逆性画像形成媒体の初期状態は、発色状態であっても、消色透明状態であってもよいし、消色不透明状態であってもよい。画像形成上の都合あるいは表現上の結果によって任意に選択すればよい。初期化においては、いずれにしても全面が同じ状態にする必要があるため、全面を加熱する必要がある。この場合の加熱条件も図3に示した消色温度範囲と透明化温度範囲の関係によって形成される状態を選択できる。

【0046】画像の形成には、画像形成媒体に対して画像状に熱が加えられる手段であれば特に限定されない。例えば、熱ペン、サーマルヘッド、レーザー加熱などを用いることができる。また形成された画像を消去し初期化するときは、全面を均一に加熱できる手段たとえばヒートローラー、面状ヒーター、恒温槽、温風、サーマルヘッドなどを用いればよい。

【0047】

【実施例】以下、実施例あげて本発明をさらに具体的に説明する。ここでの部はすべて重量を基準とするものである。

【0048】実施例1

厚さ約100 μm のポリエステルフィルム上に下記組成よりなる溶液を1.0mmのワイヤーバーを用い塗布し、直ちに150℃で乾燥して可逆性画像形成媒体を形成した。

明状態(白濁状態)が得られた。また、消色不透明状態(白濁状態)を120℃から0℃に加熱急冷する黒色に発色した状態が得られた。次に、黒色発色状態を95℃

21

に加熱し室温で徐冷すると消色透明状態が得られた。この消色透明状態を120℃から0℃に加熱急冷すると黒色に発色した状態が得られた。この黒色発色状態を120℃に加熱し室温で徐冷すると消色不透明状態（白濁状態）が得られた。消色不透明状態（白濁状態）を95℃に加熱し室温で徐冷すると消色透明状態が得られた。消色透明状態は、120℃に加熱し室温で徐冷すると消色不透明状態（白濁状態）が得られた。

【0049】これら3状態は、室温においていずれも安定に保持することができ、それぞれの状態をX-Rite 310TR透過濃度計で濃度測定を行なった。結果を表1に示した。

【表1】

2-メチル-6-(N-エチル-p-トルイジノ)フルオラン 8部
 オクタデシルホスホン酸 33部
 塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体（ユニオンカーバイト社製；VYHH） 65部
 3,4-ジヒドロ-2H-ピラン 450部

この可逆性画像形成媒体における感熱層の膜厚は約13μmであり、このものはじめの状態は赤色に発色した状態となっている。これを70℃に加熱すると消色不透明状態（白濁状態）が得られた。また、消色不透明状態（白濁状態）を120℃から0℃に加熱急冷すると赤色に発色した状態が得られた。次に、赤色発色状態を95℃に加熱し室温で徐冷すると消色透明状態が得られた。この消色透明状態を120℃から0℃に加熱急冷すると赤色に発色した状態が得られた。この赤色発色状態を120℃に加熱し室温で徐冷すると消色不透明状態（白濁状態）が得られた。消色不透明状態（白濁状態）を95℃に加熱し室温で徐冷すると消色透明状態が得られた。消色透明状態は、120℃に加熱し室温で徐冷すると消色不透明状態（白濁状態）が得られた。

【0051】これら3状態は、室温においていずれも安定に保持することができ、それぞれの状態をX-Rite 310TR透過濃度計で濃度測定を行なった。結果を表2に示した。

【表2】

状 態	濃 度
発色	0.30
消色透明	0.04
消色不透明	0.25

【0052】

22

状 態	濃 度
発色	0.66
消色透明	0.08
消色不透明	0.31

【0050】実施例2

下記組成物を使った以外は実施例1と同様にして可逆性画像形成媒体を形成した。

【発明の効果】本発明によれば、従来の可逆性画像形成媒体が持つ画像表現に対する制限を取り除き、明瞭な白黒表示とカラー表示或いは透過表示と反射表示が一つの媒体上で可能になり、これまでの画像形成材料では達成できなかった多様な画像表現が可能になる。しかも可逆性であり画像を随時あるいは連続的に書き替えることができるため、広告宣伝等の目的に対しても表示効果の高い画像形成が可能となる。

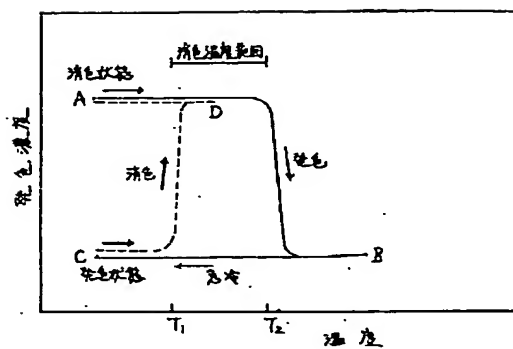
【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明に係る組成物（可逆性感熱記録層）の発色濃度と温度との関係を表わしたものである。

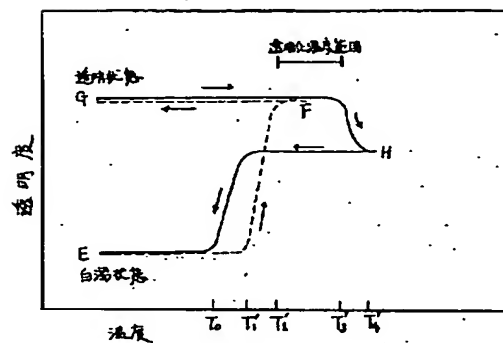
【図2】 本発明の可逆性画像形成媒体の光透過性の熱可逆特性を表わしたものである。

【図3】 本発明の可逆性画像形成媒体の消色温度範囲と熱可逆的に透明性が変化する温度範囲とを表わしたものである。

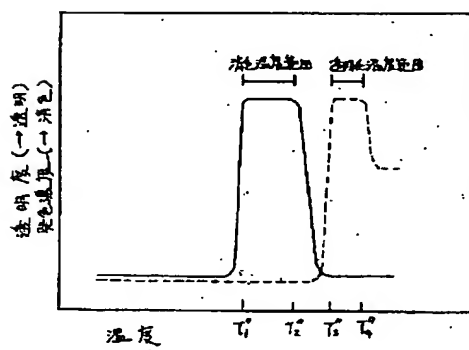
【図1】



【図2】



【図3】



BEST AVAILABLE COPY